

AF

SEPARATION OF LIGNIN AND PHENOL FROM PHENOL SOLUTION**Publication number:** JP63174940**Publication date:** 1988-07-19**Inventor:** KURUTO EKUMAN**Applicant:** NESTE OY**Classification:**

- International: C07C37/72; C07C27/00; C07C39/04; C07C67/00;
C07G1/00; C08H5/02; D21C11/00; C07C37/00;
C07C27/00; C07C39/00; C07C67/00; C07G1/00;
C08H5/00; D21C11/00; (IPC1-7): C07C37/72;
C07C39/04; C07G1/00

- European: C08H5/02; D21C11/00J

Application number: JP19870336801 19871229**Priority number(s):** FI19860005359 19861231**Also published as:**

EP0273758 (A2)

FI865359 (A)

EP0273758 (A3)

BR8707189 (A)

EP0273758 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP63174940

Abstract of corresponding document: **EP0273758**

A process for separating lignin and recovering phenol from a phenol solution obtained by treating a lignocellulose-containing material with a phenol-containing solution comprises the steps of:- (1) extracting (19) the phenol solution (A, 18) with water or with an aqueous solution (20) at elevated temperature to give a phenol-containing aqueous phase (B) and a lignin-containing organic phase (C); (2) reducing the temperature (21) of the phenol-containing aqueous phase (B) so that there is formed a phenol phase of low water content (D), and an aqueous phase of low lignin content (E); and (3) the low lignin content aqueous phase (E) is returned to step (1) and lignin (28) is recovered (26) from the lignin-containing organic phase (C) produced in step (1). n

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-174940

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月19日

C 07 C 39/04

7457-4H

37/72

7457-4H

C 07 G 1/00

6692-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 フェノール溶液からリグニンとフェノールを分離する方法

⑮ 特 願 昭62-336801

⑯ 出 願 昭62(1987)12月29日

優先権主張 ⑰ 1986年12月31日 ⑱ フィンランド(FI) ⑲ 865359

⑳ 発 明 者 クルト・エクマン フィンランド国06100 ポルボー、ヨーキカツ 23 ビー
10

㉑ 出 願 人 ネスター・オー・ワイ フィンランド国02150 エスポー、カイラニエミ(番地なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 秋元 輝雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

フェノール溶液からリグニンと
フェノールを分離する方法

2. 特許請求の範囲

(1) フェノールを含有する溶液によってリグノセルロースを処理するに際して得られた、フェノール溶液からリグニンを分離しかつフェノールを回収する方法に於いて、少くとも下記の諸ステップから成る事の特徴とする、フェノール溶液からリグニンを分離しフェノールを回収する方法：

(イ) フェノール溶液(A)を温度を上昇させた水により或いは水溶液によって抽出し、これによって、フェノール含有水溶液相(B)とリグニン含有有機相(C)とが得られ；

(ロ) 水溶液相(B)の温度を低下させて、含水量の低いフェノール相(D)を生成させ、かつリグニン含有量の低い水溶液相(E)を生成させ；

(ハ) 水溶液相(E)をステップ(1)へ戻し、そして有機相(C)からリグニンを回収する。

(2) フェノール溶液の抽出を30～80℃、効果的には40～60℃に於いて行う事の特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 昇温下にてフェノール溶液を抽出する事によって得られたフェノール相を戻して新しい蒸解溶液を調製する事の特徴とする特許請求の範囲第1項或いは第2項に記載の方法。

(4) リグニン含有有機相(B)を水で処理して、それによってリグニンを析出し、たとえば濾過することによって分離する事を可能にする事の特徴とする、上記特許請求の範囲の全項のうちのいずれか1項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はフェノールを含有する溶液からのリグニンの分離に関する。特に、本発明は、酸触媒化したフェノール溶液によってリグノセルロース物質を抽出する際に得られるフェノール含有蒸解溶

液からのリグニンとフェノールの分離に関する。

〔従来の技術と問題点〕

木材からリグニンを分離するためにフェノールや他のフェノール系化合物を使用する事は従来より知られている。従来技術として、たとえば、Schveers, Chemtech 1974, 491及びApplied Polymer Symposium 28, 277 (1975)を参照した。簡単に述べると、その方法は、リグノセルロース物質をフェノール含有溶液で処理するものであり、それによりリグニンを溶解する事ができ、セルロースとヘミセルロース成分が遊離する。

リグノセルロース物質をフェノール蒸解して得られる溶液を処理する際に二つの問題が生じる。溶液中のリグニンは最も容易かつエネルギー的に経済的な方法で回収する必要があるが、一方、溶液中のフェノールは分離し本工程へ戻す事ができなければならない。リグノセルロース物質をフェノール蒸解する場合、有機性蒸解溶液からリグニンを分離する事は、殆んど注目されずにきたが、その理由は、フェノールの回収と再循環に最も重

点がおかれ、またリグニン自体から得られるこれら各種フェノール化合物を蒸解剤として利用する事に最も重点がおかれてきたからである。

フェノール蒸解法における有機相からリグニンを回収しフェノールを再循環する一つの方法は、遊離フェノールを大気圧下か或いは減圧下で蒸留し、蒸留残渣を適当な溶剤たとえばアセトンまたはジオキサンに溶解することである。この有機溶液は有機溶剤、たとえばジエチルエーテルまたはトルエンで析出できる。こうして析出させたリグニンは、ついで濾過または遠心分離によって分離し、これを純エーテルまたはトルエンで洗淨する。この種の従来技術は、たとえば「Schveersほか」に依るHolzforschung 28 (1972), 3, 102頁」に報告されている。しかしこの析出法は多くの理由により工業的規模で利用する事は困難である。種々困難があるなかで、第一に言えることは、有機溶剤で析出するとき一部のリグニンは溶解したままのこる、即ち分画が起こることである。二番目には、大量の有機液体を取扱うことは、工業的規模

の場合、厄介かつ危険で設備投資費が高むことである。

フェノール蒸解におけるリグニンを利用するまた別の方法では、有機相中の遊離フェノールを蒸留した後にリグニン残渣を熱分解するか〔参照：Schveersほか、Das Papier 26 (IUA), P.585-590 (1972)〕或いは水素化分解する。するとリグニンは分解して色々なフェノール系化合物になる。これら化合物を、新しい蒸解溶液を調製するとき蒸解溶液から分離した遊離フェノールと共に用いる試みが行われてきたが、フェノールを補給する上で、この方法は、フェノールを自給自足する。

しかし、この方法には、生成したパルプの特性が一定しないと云う蒸解工程上の大きな難点に伴う。即ち、パルプの特性は、蒸解溶液の組成の変動に伴って変化する。その上、水素化分解同機熱分解も非常に大がかりな製造設備を必要とし、このため多額の投資を要し、フェノール蒸解工程全体の経済性をそこなうことになる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の目的は、上述の欠点無く、リグニンの分離やフェノールの再循環に伴う諸問題を解決したリグニン分離法を提供する事である。即ち、本発明はフェノール含有溶液によってリグノセルロース物質を処理する際に得られるフェノール溶液からリグニンを分離し、フェノールを回収する方法に関するものであり、更に本発明は、少なくとも下記の諸ステップから成る事を特徴とする。即ち、

- (1) フェノール溶液を、昇温した水または水溶液で抽出し、これにより、フェノール含有水溶液相とリグニン含有有機相を得る事；
- (2) 水溶液相の温度を下げて含水率の低いフェノール相とリグニン含有率の低い水溶液相を得る事；
- (3) この水溶液相をステップ(1)に戻し、そしてリグニンを有機相から回収する事。

本発明の工程において、一方では、色々な温度に於いて、水／フェノール溶液のバランスを変化

させ、他方では、抽出を繰り返す際に、水／フェノール／リグニンのバランスを変化させた。文献に、異った温度における、水／フェノール溶液のバランスに関する下記データが記載されていた。

温度 ℃	水／フェノール	水溶液相 重量 %	フェノール相 重量 %	$K=X_v/X$
60	水	85	44	1.93
	フェノール	15	56	0.286
40	水	91.5	33.9	2.70
	フェノール	8.5	66.2	0.129
18	水	93.8	27.7	3.36
	フェノール	6.92	72.1	0.096

本発明が教示する所に依れば、フェノール含有溶液によって、リグノセルロース物質を処理する際に得られたフェノール含有溶液を、第一ステップでは温度を上げて水で抽出する。適切な抽出温度は30～80℃の温度範囲から選ぶ事ができ、効果的には40～60℃の温度範囲から選ぶことができる。水の組成は単に水だけでよいが、本目的に対しては、効果的には、水分率の高いフェノール含有溶

ある。温度が下がると、二つの層が再び形成される。一つは、フェノール含有層で、フェノールと少量の水を含有し、たとえばデカンテーションによって容易に分離できる。今一つは、水含有層で、若干のフェノールと少量のリグニンを含有しており、上述の昇温時の水抽出に有効に利用される。

昇温時の水抽出の結果得られたリグニン含有有機相からリグニンは水で容易に析出回収できる。リグニンの分離から見て適切な析出温度は15～25℃である。析出したリグニンは次いで濾過または遠心分離で回収でき、温水で洗浄すれば更に精製できる。洗浄水は上の水抽出に於いて効果的に利用できる。

本発明を、添付図面によって下記に説明するが、同図は本発明を適用する工程のフローチャートである。

フローチャートに示す工程において、リグノセルロースのフェノール蒸解から生じた高温リグニン含有フェノール溶液10は、先ず熱交換器11に入れて、冷媒12で冷却し、デカンタ13に導き、そ

液が用いられ、これは後述のステップで得られ、少量のリグニンを含有している。或いは本発明の方法で分離したリグニンの洗浄を行う際に生じる洗浄水が用いられる。

抽出段階の温度は、色々なやり方、たとえばフェノール含有溶液が抽出時に達する温度に従って定める事ができる。しかし、有利なやり方としては、抽出剤として使用する水溶液は勿論、抽出工程に来るリグニン含有フェノール溶液も別々に加熱して定められた抽出工程温度までもってゆく事である。

上昇させた温度で抽出を行うと、結果としてフェノール含有水溶液相とリグニン含有有機相が得られるが、これらはたとえばデカンテーションによって簡単に分離することができる。

本発明の工程に於いて、2番目に大切なステップは、今のべた、昇温時の水抽出によって得られたフェノール含有水溶液相の温度を下げることである。この温度低下は色々な方法でできる。適切な一つの方法は水溶液相を熱交換器に通すことで

ここでフェノールとリグニンを含有している有機相15を水溶液相14から分離し、後者は蒸解工程へ戻す。有機相15は熱交換器16へ導き、液体17で加熱し、有機相の温度を30～80℃、効果的には40～60℃に上昇させる。加熱された相Aは、流れ18を経て抽出手段19に導かれ、同時に水20をここに入れるが、効果的には、有機相15と同一温度に加熱する。抽出手段19に於いて、フェノール含有水溶液相Bとリグニン含有有機相Cとが形成される。

水溶液相Bを熱交換器21に導き冷媒22で冷却し、デカンタ23へ入れ、そこで低含水率のフェノール相Dと低含水率の水溶液相Eが形成される。水溶液相Eは、熱交換器24で加熱用液体25によって加熱したのち抽出手段19へ戻すが、これは抽出に必要な水フロー20を構成するものである。フェノール含有相Dは効果的にそのまま利用して新らしい蒸解溶液とする。

抽出手段19を出たリグニン含有相Cを濾過器26へ導いて、そこで水27を用いて析出させた後フロー28となって、更に精製ステップへと送られる。

リグニンを析出させた後の水溶液相29は、蒸解溶液を調製するために利用でき、或いは必要に応じ、適当な温度に昇温した後、抽出手段19でリグニンを分離するために利用できる。

〔実施例〕

更に本発明をそれによって本発明が制限されることのない以下の実施例によって説明する。

実施例 1

セルロースをフェノールで蒸解する際に得られる有機相からリグニンとフェノールを分離する研究を行った。但し、前述の相は下記組成を有している。

水	70 重量%
フェノール	23 重量%
リグニン	3 重量%
糖 類	約 2 重量%
抽出物質	約 1.7重量%
有機相：抽出水	1：2
抽出回数	3
抽出温度	60℃

抽出は充填法で行った。フェノール相と水溶液相の組成を抽出を行うたびに分析し、フェノール：水：リグニンの比率を計算した。結果を表1に示す。

表 1

相	抽出番号	水溶液相	フェノール相	$K=X_v/X$
		重量%	重量%	
水	I	85.99	33.73	2.55
フェノール		13.88	62.03	0.224
リグニン		0.13	4.24	0.0307
水	II	87.89	19.97	4.40
フェノール		11.99	71.46	0.168
リグニン		0.12	8.57	0.0140
水	III	89.01	7.18	12.40
フェノール		10.79	79.50	0.136
リグニン		0.20	13.32	0.0150

実施例 2

有機相は実施例1同様に抽出したが、但し抽出温度は40℃とした。計算して得られた比率は表2の通りである。

表 2

相	抽出番号	水溶液相	フェノール相	$K=X_v/X$
		重量%	重量%	
水	I	90.35	27.04	3.34
フェノール		9.68	68.92	0.139
リグニン		0.05	4.04	0.0124
水	II	90.63	23.22	3.90
フェノール		9.35	70.91	0.132
リグニン		0.02	5.87	0.0034
水	III	89.30	19.48	4.58
フェノール		10.50	72.38	0.145
リグニン		0.20	8.13	0.0246

実施例 3

実施例1を繰り返した。ただし有機相の抽出は、有機相：水＝1：3の比率で行った。算出した比率は表3の通りである。

表 3

相	抽出番号	水溶液相	フェノール相
		重量%	重量%
水	I	90.19	35
フェノール		9.93	61.4
リグニン		—	—
水	II	92.1	32.1
フェノール		9.37	64.1
リグニン		—	—
水	III	87.1	35
フェノール		9.70	45.6
リグニン		—	12.0

実施例 4

図示した実施態様は、実験室での抽出で得た結果と文献のデータに基づいてシミュレートしたものである。

シミュレーションにより次の事が明らかにされた。即ち、表4の第一部から明らかのようにリグ

ニンの一部はフェノールと共に循環して（図のD）バルブ・ラインへ戻される。従って、リグニンは有機相に蓄積する。表4の第2部には、有機相中のリグニン含有量が10倍に増大した時のリグニンのバランスが示されている。抽出手段の生成物の大量のリグニンは、そこから出て（図のフローC）終了する迄蓄積する。

表 4

	A	A	B	B	D	D	E	E	C	C
	kg/h	重量%	kg/h	重量%	kg/h	重量%	kg/h	重量%	kg/h	重量%
水	27.82	27.82	636.60	84.99	25.30	27.7	612.60	93.10	3.92	44.04
フェノール	71.97	71.97	112.30	14.99	65.70	72.12	45.40	6.90	4.98	55.96
リグニン	0.2135	0.2135	0.1618	0.0216	0.1509	0.1657	0.0109	0.0017	0.0841	0.72
合計	100	100	749	100	91	100	658	100	9	101

	A	A	B	B	D	D	E	E	C	C
	kg/h	重量%	kg/h	重量%	kg/h	重量%	kg/h	重量%	kg/h	重量%
水	27.82	27.30	636.60	84.88	25.30	27.50	612.60	93.10	3.65	41.01
フェノール	71.97	70.61	112.30	14.97	65.70	71.41	45.40	6.90	4.64	52.13
リグニン	2.135	2.09	1.6202	0.216	1.524	1.6565	0.109	0.0166	0.6409	7.20
合計	102	100	750	100	92	101	658	100	9	100

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施態様を示すフローチャート図である。

代理人

秋元

ほか1名

